

Process of pressureless sintering to produce dense, high thermal conductivity aluminum nitride ceramic body

Patent Number: ☐ US4478785
Publication date: 1984-10-23
Inventor(s): HUSEBY IRVIN C (US); BOBIK CARL F (US)
Applicant(s): GEN ELECTRIC (US)
Requested Patent: ☐ JP60071576
Application Number: US19830519158 19830801
Priority Number(s): US19830519158 19830801
IPC Classification:
EC Classification: C04B35/581
Equivalents: DE3485694D, ☐ EP0133275, JP1825610C, JP5032351B

Abstract

The process comprises forming a mixture comprised of aluminum nitride powder and free carbon wherein the aluminum nitride has a predetermined oxygen content higher than about 0.8% by weight and wherein the amount of free carbon reacts with such oxygen content to produce a deoxidized powder or compact having an oxygen content ranging from greater than about 0.35% by weight to about 1.1% by weight and which is at least 20% by weight lower than the predetermined oxygen content, heating the mixture or a compact thereof to react the carbon and oxygen producing the deoxidized aluminum nitride, and sintering a compact of the deoxidized aluminum nitride producing a ceramic body having a density greater than 85% of theoretical and a thermal conductivity greater than 0.5 W/cm.K at 22 DEG C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-71576

⑬ Int.Cl.⁴

C 04 B 35/58

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

7158-4G

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月23日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全13頁)

⑮ 発明の名称 熱伝導率の大きい窒化アルミニウムセラミック製品

⑯ 特 願 昭59-159399

⑰ 出 願 昭59(1984)7月31日

優先権主張 ⑱ 1983年8月1日 ⑲ 米国(US) ⑳ 519158

⑳ 発 明 者 アービン・チャール アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、ローズヒル・ブルバード、1144番

㉑ 発 明 者 カール・フランシス・アメリカ合衆国、ニューヨーク州、バート・ヒルズ、フオーレスト・ロード、32番

㉒ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番

㉓ 代 理 人 弁理士 生沼 徳二

明 細 書

1. 発明の名称

熱伝導率の大きい窒化アルミニウムセラミック製品

2. 特許請求の範囲

1. (1) (a) 窒化アルミニウムの重量を基準として約 0.8 (重量) % より大きい所定の酸素含量を有する窒化アルミニウムと (b) 遊離炭素、炭素含有有機物質およびそれらの混合物から成る群より選ばれた炭素質添加剤とから成る粒状混合物であって、炭素含有有機物質は約 50~1000℃ の範囲内の温度で熱分解して遊離炭素と揮発性の気体状分解生成物とを生じ、窒化アルミニウムは約 $4.7 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積を有し、遊離炭素は約 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積を有する少なくとも実質的に均質な粒状混合物を用意し、

(2) アルゴン、窒素およびそれらの混合物から成る群より選ばれた非酸化性雰囲気中において前記粒状混合物を約 1350~約 1750℃ の範囲内の温度に加熱し、前記粒状混合物中に有機物質が存在す

るならばそれを熱分解して遊離炭素を生成させ、かつ前記粒状混合物中の遊離炭素を前記窒化アルミニウム中の含有酸素と反応させて脱酸素粉末と揮発性の気体生成物とを生成させることによって前記粒状混合物の脱酸素を行い、脱酸素粉末の重量を基準として約 0.35 (重量) % を越えかつ約 1.1 (重量) % に至るまでの範囲内にあると同時に前記所定の酸素含量より少なくとも約 20 (重量) % だけ小さい酸素含量を持った脱酸素粉末を生成するのに適した量で遊離炭素を存在せしめ、(3) 前記脱酸素粉末を成形して圧縮体とし、次いで

(4) アルゴン、窒素およびそれらの混合物から成る群より選ばれた非酸化性雰囲気中において、前記圧縮体の酸素含量をその重量の約 0.35 (重量) % より大きい値に保持しながら約 1900~約 2200℃ の範囲内の温度および周囲圧力の下で前記圧縮体を焼結して焼結体とする諸工程から成り、しかも前記酸素含量は中性子放射化分析によって測定可能であることを特徴とする、窒化アルミニウムの理論密度の 85% より大きい密度および 22℃

で $0.5W/cm \cdot K$ より大きい熱伝導率を有する焼結体の製造方法。

2. 前記脱酸系粉末の酸系含量が 0.8 (重量) % を越えかつ約 1.1 (重量) % に至るまでの範囲内にある特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3. 前記脱酸系工程および前記焼結工程が窒素中において行われる特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

4. (1) (a) 窒化アルミニウムの重量を基準として約 0.8 (重量) % より大きい所定の酸系含量を有する窒化アルミニウムと (b) 遊離炭素、炭素含有有機物質およびそれらの混合物から成る群より選ばれた炭素質添加剤とから成る粒状混合物であって、炭素含有有機物質は約 50~1000℃ の範囲内の温度で熱分解して遊離炭素と揮発性の気体状分解生成物とを生じ、窒化アルミニウムは約 $4.7 m^2/g$ より大きい比表面積を有し、遊離炭素は約 $40 m^2/g$ より大きい比表面積を有する少なくとも実質的に均質な粒状混合物を用意し、
(2) 前記粒状混合物を成形して圧縮体とし、

(3) アルゴン、窒素およびそれらの混合物から成る群より選ばれた非酸化性雰囲気中において前記圧縮体を約 1350℃ から前記圧縮体の気孔が開放状態に保たれる温度までの範囲内の温度に加熱し、前記圧縮体中に有機物質が存在するならばそれを熱分解して遊離炭素を生成させ、かつ前記圧縮体中の遊離炭素を前記窒化アルミニウム中の含有酸素と反応させて脱酸系圧縮体と揮発性の気体生成物とを生成させることによって前記圧縮体の脱酸系を行い、脱酸系圧縮体の重量を基準として約 0.35 (重量) % を越えかつ約 1.1 (重量) % に至るまでの範囲内にあると同時に前記所定の酸系含量より少なくとも約 20 (重量) % だけ小さい酸系含量を持った脱酸系圧縮体を生成するのに適した量で遊離炭素を存在せしめ、次いで (4) アルゴン、窒素およびそれらの混合物から成る群より選ばれた非酸化性雰囲気中において、前記圧縮体の酸系含量をその重量の約 0.35 (重量) % より大きい値に保持しながら約 1900~約 2200℃ の範囲内の温度および周囲圧力の下で脱酸系圧縮体を焼

結して焼結体とする諸工程から成り、しかも前記酸系含量は中性子放射化分析によって測定可能であることを特徴とする、窒化アルミニウムの理論密度の 85% より大きい密度および 22℃ で $0.5W/cm \cdot K$ より大きい熱伝導率を有する焼結体の製造方法。

5. 前記脱酸系圧縮体の酸系含量が 0.50 (重量) % を越えかつ約 0.9 (重量) % に至るまでの範囲内にある特許請求の範囲第 4 項記載の方法。

6. 前記脱酸系圧縮体の酸系含量が約 0.65 (重量) % を越えかつ約 0.9 (重量) % に至るまでの範囲内にある特許請求の範囲第 4 項記載の方法。

7. 前記脱酸系工程および前記焼結工程が窒素中において行われる特許請求の範囲第 4 項記載の方法。

8. 窒化アルミニウムの理論密度の 85% より大きい密度および 22℃ で $0.5W/cm \cdot K$ より大きい熱伝導率を有し、かつ相に関して純粋であるかあるいは実質的な量の他相を含有しないことを特徴

とする多結晶質の窒化アルミニウム製品。

9. 窒化アルミニウムの理論密度の 85% より大きい密度および 22℃ で $0.5W/cm \cdot K$ より大きい熱伝導率を有し、相に関して純粋であるかあるいは実質的な量の他相を含有せず、しかも中性子放射化分析により測定した場合に約 0.35 (重量) % を越えかつ約 1.1 (重量) % に至るまでの範囲内の酸系含量を有することを特徴とする多結晶質の窒化アルミニウム製品。

10. 約 0.40 (重量) % を越えかつ約 0.9 (重量) % に至るまでの範囲内の酸系含量を有することを特徴とする特許請求の範囲第 9 項記載の多結晶質の窒化アルミニウム製品。

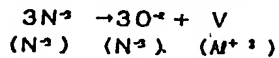
11. 窒化アルミニウムの理論密度の 90% より大きい密度および 22℃ で $0.7W/cm \cdot K$ より大きい熱伝導率を有し、約 0.55 (重量) % を越えかつ約 0.8 (重量) % に至るまでの範囲内の酸系含量を有することを特徴とする特許請求の範囲第 9 項記載の多結晶質の窒化アルミニウム製品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、22℃で $0.5 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ より大きい熱伝導率を有する相に関して純粋な多結晶質の窒化アルミニウム製品の製法に関するものである。

300ppmの溶解酸素を含有する適度に純粋な窒化アルミニウム単結晶は室温で $2.8 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ の熱伝導率を有することが知られているが、これは BeO 単結晶の熱伝導率 ($3.7 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$) とほぼ同等であり、また $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の熱伝導率 ($0.44 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$) よりずっと大きい。窒化アルミニウム単結晶の熱伝導率は溶解酸素含量に大きく依存するのであって、それは溶解酸素含量の増加に伴って低下する。たとえば、0.8 (重量) %の溶解酸素を含有する窒化アルミニウム単結晶の熱伝導率は約 $0.8 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ である。

窒化アルミニウムは酸素に対して強い親和性を有する。窒化アルミニウム粉末の窒化アルミニウム格子中に酸素が導入されると、反応式



下で加熱することによっても窒化アルミニウム格子中に酸素が導入されることがある。測定の結果によれば、約1900℃の温度下で窒化アルミニウム格子は約1.2 (重量) %の酸素を溶解し得ることが判明している。

本発明に従って遊離炭素を使用すれば、第1および第2の源泉として窒化アルミニウム粉末中に存在する酸素を除去することができ、また恐らくは第3の源泉としての酸素の一部も除去することができる。

簡単に述べれば本発明は、遊離炭素を用いた窒化アルミニウム粉末の脱酸素によって0.35 (重量) %を超えかつ約1.1 (重量) %に至るまでの酸素含量を有する脱酸素粉末を生成させ、次いで得られた脱酸素粉末の圧縮体の無圧焼結によって理論密度の85%より大きい密度、焼結体の重量を基準として0.35 (重量) %を超えかつ約1.1 (重量) %に至るまでの酸素含量、および22℃で $0.5 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ より大きい熱伝導率を有する多結晶質の窒化アルミニウム焼結体を製造する方法に

に従ってM空位が生じる。すなわち、3つの酸素位置に3個の酸素原子が挿入された場合、アルミニウム位置に1つの空位が生じることになる。酸素位置における酸素原子の存在が窒化アルミニウムの熱伝導率に及ぼす影響は、恐らく無視できる程度のものである。しかるに、アルミニウム原子と空位との質量差は大きいから、アルミニウム位置における空位の存在は窒化アルミニウムの熱伝導率に強い影響を及ぼすのであって、実用上の目的からすれば恐らく窒化アルミニウムの熱伝導率の低下の全てがそれに起因するものと思われる。

通例、窒化アルミニウム粉末中に存在する酸素には3種の源泉がある。第1の源泉は粗散状態の Al_2O_3 粒子である。第2の源泉は窒化アルミニウム粉末粒子を被覆する酸化物被膜 (恐らくは Al_2O_3 被膜) である。第3の源泉は窒化アルミニウム格子中に溶解している酸素である。窒化アルミニウム粉末の窒化アルミニウム格子中に存在する酸素の量は、窒化アルミニウム粉末の製造方法に依存する。更にまた、窒化アルミニウム粉末を高圧

関する。

本発明においては、酸素含量は中性子放射化分析によって測定することができる。

ここで言う無圧焼結とは、本発明の脱酸素窒化アルミニウムから成る圧縮体または成形体を周囲圧力の下で (つまり機械圧を加えることなしに) 高密度化または結合させることにより、理論密度の85%より大きい密度を有するセラミック製品を得ることを意味する。

本発明の焼結体に関して述べられる熱伝導率は約22℃における値である。

添付の図面を参照しながら以下の詳細な説明を考察すれば、当業者には本発明が一層明瞭かつ良好に理解されるはずである。

ばらの粉末について脱酸素を行う実施の一態様に従って簡単に述べれば、窒化アルミニウムの理論密度の85%より大きい密度および $0.5 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ より大きい熱伝導率を有する焼結体を製造するための本発明方法は、(1)(a) 窒化アルミニウムの重量を基準として0.8 (重量) %好ましく

は 0.9 (重量) % より大きい所 炭素含量および約 $4.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい比表面積を有する窒化アルミニウムと (b) 約 $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい比表面積を有する遊離炭素および約 $50 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で熱分解して遊離炭素と揮発性の気体状分解生成物とを生じる炭素含有有機物質から成る群より選ばれた炭素質添加剤とから成り、かつ上記の遊離炭素または上記の有機物質から誘導される遊離炭素が脱炭素粉末の重量を基準として約 0.35 (重量) % を越えかつ約 1.1 (重量) % に至るまでの範囲内にあると同時に上記所定の炭素含量より少なくとも約 20 (重量) % だけ小さい炭素含量を持った脱炭素粉末を生成するのに適した量で存在するような少なくとも実質的に均質な粒状混合物を用意し；アルゴン、窒素およびそれらの混合物から成る群より選ばれた非酸化性雰囲気中において上記の粒状混合物を約 $1350 \sim 1750^\circ\text{C}$ の範囲内の温度に加熱し、粒状混合物中に有機物質が存在するならばそれを熱分解して遊離炭素を生成させ、かつ粒状混合物中の遊離炭素を窒化

アルミニウム中の炭素と反応させて脱炭素粉末と揮発性の気体生成物とを生成させることによって粒状混合物の脱炭素を行い；上記の脱炭素粉末を成形して圧縮体とし；次いでアルゴン、窒素およびそれらの混合物から成る群より選ばれた非酸化性雰囲気中において、圧縮体の炭素含量をその重量の約 0.35 (重量) % より大きい値に保持しながら約 $1900 \sim 2200^\circ\text{C}$ の範囲内の温度および周囲圧力の下で圧縮体を焼結して焼結体とする諸工程から成り、しかも上記の炭素含量は中性子放射化分析によって測定可能であることを特徴とするものである。

圧縮体について脱炭素を行う別の実施の態様に従って簡単に述べれば、窒化アルミニウムの理論密度の 85% より大きい密度および $0.5 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ より大きい熱伝導率を有する焼結体を製造するための本発明方法は、(1) (a) 窒化アルミニウムの重量を基準として 0.8 (重量) % 好ましくは 0.9 (重量) % より大きい所定の炭素含量および約 $4.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい比表面積を有する窒化

アルミニウムと (b) 約 $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい比表面積を有する遊離炭素および約 $50 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で熱分解して遊離炭素と揮発性の気体状分解生成物とを生じる炭素含有有機物質から成る群より選ばれた炭素質添加剤とから成り、かつ上記の遊離炭素または上記の有機物質から誘導される遊離炭素が脱炭素圧縮体の重量を基準として約 0.35 (重量) % を越えかつ約 1.1 (重量) % に至るまでの範囲内にあると同時に上記の所定の炭素含量より少なくとも約 20 (重量) % だけ小さい炭素含量を持った脱炭素圧縮体を生成するのに適した量で存在するような少なくとも実質的に均質な粒状混合物を用意し、(2) 上記の粒状混合物を成形して圧縮体とし、(3) アルゴン、窒素およびそれらの混合物から成る群より選ばれた非酸化性雰囲気中において上記の圧縮体を約 1350°C から圧縮体の気孔が開放状態に保たれる温度までの範囲内の温度に加熱し、圧縮体中に有機物質が存在するならばそれを熱分解して遊離炭素を生成させ、かつ圧縮体中の遊離炭素を窒化アルミニウ

ム中の含有炭素と反応させて脱炭素圧縮体と揮発性の気体生成物とを生成させることによって圧縮体の脱炭素を行い、次いで (4) アルゴン、窒素およびそれらの混合物から成る群より選ばれた非酸化性雰囲気中において、圧縮体の炭素含量をその約 0.35 (重量) % より大きい値に保持しながら約 $1900 \sim 2200^\circ\text{C}$ の範囲内の温度および周囲圧力の下で圧縮体を焼結して焼結体とする諸工程から成り、しかも上記の炭素含量は中性子放射化分析によって測定可能であることを特徴とするものである。

本発明方法において使用される窒化アルミニウム粉末は、商業用または工業用のものであればよい。詳しく述べれば、かかる窒化アルミニウムは得られる焼結体の所望の性質に顕著な悪影響を及ぼすほどの不純物を含有してはならないのであって、炭素は別にして少なくとも約 99% の純度を有することが好ましい。通例、商業的に入手可能な窒化アルミニウムは約 1.5 ~ 約 3 (重量) % の炭素を含有している。

なお、窒化アルミニウムの脱炭量は中性子放射分析によって測定することができる。

本発明用の窒化アルミニウム粉末は、BET表面積測定法に従って測定した場合に約 $4.7 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積を有し、好ましくは約 $5.0 \sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する。比表面積を介して規定される通り、それは約 0.39μ より小さい平均相当粒径を有し、好ましくは約 $0.37 \sim 0.15 \mu$ の平均相当粒径を有する。約 $4.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の比表面積を有する窒化アルミニウム粉末は本発明において焼結するのが困難であって、実用的には有用でない。

本発明用の遊離炭素は、BET表面積測定法に従って測定した場合に一般に $40 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積を有し、好ましくは $150 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積を有する。粒径に換算すれば、本発明用の遊離炭素は 0.09μ より小さい平均相当粒径を有し、好ましくは 0.024μ より小さい平均相当粒径を有する。なお、窒化アルミニウム粉末との緊密な接触によって本発明での脱炭素窒化ア

ルミニウムが生成されるようにするため、遊離炭素はできるだけ微細であることが最も好ましい。

粉末状の遊離炭素は、各種の常法（たとえば分散液中におけるボールミル処理）によって窒化アルミニウム粉末と混合することができる。なお、粒状の遊離炭素は黒鉛であることが好ましい。

炭素含有有機物質は、各種の常法によって窒化アルミニウム粉末と混合することができる。次いで、窒化アルミニウム粉末または圧縮体中において有機物質を熱分解することによって元素状の炭素および揮発性の気体状分解生成物が生成される。有機物質の熱分解は、約 $50 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内の温度および周囲圧力の下で行われる。かかる熱分解はまた、それに悪影響を及ぼさない非酸化性雰囲気（たとえばアルゴンまたは窒素）中において行うことが必要であって、とりわけ窒素中で行うことが最も好ましい。有機物質の熱分解によって導入される実際の遊離炭素量は、有機物質のみを熱分解して減量を測定することによって求めることができる。なお、圧縮体中における有機物質の

熱分解は、焼結炉内において温度を脱炭素温度（すなわち生成する遊離炭素が窒化アルミニウム中の含有炭化と反応する温度）まで上昇させながら行うことが好ましい。

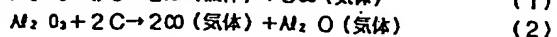
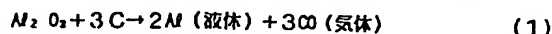
詳しく述べれば、有機物質が固体である場合、それを溶液の状態で混合して窒化アルミニウム粒子を被覆することが好ましい。次いで、かかる湿った混合物を処理して溶媒を除去した後、得られた乾燥混合物を加熱することにより有機物質を分解して遊離炭素を生成させてから混合物を圧縮体に成形すればよい。所望ならば、湿った混合物を圧縮体に成形してから溶媒を除去してもよい。溶媒の除去は、蒸発または凍結乾燥（すなわち真空中において凍結分散体から溶媒を昇華させること）のごとき各種の方法によって行うことができる。同様に、有機物質が液体である場合には、それを窒化アルミニウム粉末と混合した後、湿った混合物を加熱することにより有機物質を熱分解して遊離炭素を生成させればよい。あるいはまた、湿った混合物を圧縮体に成形した後、その圧縮体を加

熱することにより有機物質を熱分解してその場で遊離炭素を生成させると同時に気体状の分解生成物を揮発させてもよい。このようにすれば、窒化アルミニウム粒子上には有機物質の実質的に一様な被膜が得られ、従って熱分解時には実質的に一様に分散した遊離炭素が生成されることになる。

本発明の遊離炭素添加剤を生成させるための炭素含有有機物質としては、熱分解に際して通例サブミクロン粒度の粒状遊離炭素が所要の収量で生成されるという理由から高分子量の芳香族化合物が好適である。かかる芳香族化合物の実例としては、アセトンまたは高級アルコール（たとえばブチルアルコール）中に可溶である（ノボラックとして知られる）フェノールホルムアルデヒド縮合樹脂並びにそれに関連した多くの縮合樹脂たとえばレソルシノールホルムアルデヒド樹脂、アニリンホルムアルデヒド樹脂およびクレゾールホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。別の満足すべき有機物質群は、コールタール中に含まれる多核芳香族炭化水素（たとえばジベンゾアントラセンやク

リセン)の誘導体である。また芳香族炭化水素中に可溶な芳香族炭化水素の重合体たとえばポリフェニレンやポリメチルフェニレンも好適な有機物質群である。

本発明の脱酸素工程においては、大部分の遊離炭素が窒化アルミニウム中の含有酸素と反応して揮発性の一酸化炭素ガスを生成する。この場合には、下記のような脱酸素反応が起こるものと信じられる。なお、式中においては窒化アルミニウム中の含有酸素は Al_2O_3 として示されている。



いずれの脱酸素反応においても気体状の炭素含有生成物が生成され、そしてそれが揮発することによって遊離炭素が除去されるのである。

また、少量の遊離炭素、すなわち通例約 0.1 (重量) %未満の遊離炭素が窒化アルミニウム中に溶解することもある。更にまた、少量の遊離炭素が下記のような反応を受けることもある。



するようなものであることが好ましい。同様に、遊離炭素の使用量は脱酸素圧縮体の重量を基準として約 0.5 (重量) %を超えかつ約 0.9 (重量) %に至るまでの範囲内の酸素含量を有する脱酸素圧縮体を生成するようなものであることが好ましく、また約 0.65 (重量) %を超えかつ約 0.9 (重量) %に至るまでの範囲内の酸素含量を有する脱酸素圧縮体を生成するようなものであれば最も好ましい。脱酸素粉末または圧縮体中に残留する遊離炭素の量は本発明での密度の達成を妨げる程度にまで圧縮体の脱酸素を引起こしてはならないのであって、詳しく述べれば、かかる遊離炭素の量は脱酸素圧縮体の重量を基準として約 0.2 (重量) %より少なくなければならない。更に詳しく述べれば、焼結に際して脱酸素圧縮体の酸素含量を 0.35 (重量) %より大きい値に保持することが必要である。

本発明での脱酸素粉末または圧縮体を生成させるために必要な遊離炭素の量は実験的に求めることができる。たとえば、所定の酸素含量を有する

本発明の脱酸素工程においては、遊離炭素は本発明での脱酸素粉末または圧縮体を生成するのに適した量で使用することが必要である。詳しく述べれば、遊離炭素の使用量は脱酸素粉末または圧縮体の重量を基準として約 0.35 (重量) %を超えかつ約 1.1 (重量) %に至るまでの範囲内の酸素含量を有する脱酸素粉末または圧縮体を生成するようなものでなければならず、またかかる酸素含量は窒化アルミニウム原料の所定の酸素含量より少なくとも約 20 (重量) %だけ小さくしなければならない。酸素含量が約 0.35 (重量) %以下であると、十分に高い密度の製品が得られない。つまり、窒化アルミニウムの理論密度の 85%より大きい密度を有する本発明の焼結体が得られないのである。一定の系について言えば、酸素含量が増加するのに伴って得られる焼結体の密度は増大するが、その熱伝導率は低下する。なお、遊離炭素の使用量は脱酸素粉末の重量を基準として 0.8 (重量) %を超えかつ約 1.1 (重量) %に至るまでの範囲内の酸素含量を有する脱酸素粉末を生成

一定の窒化アルミニウムに関し、遊離炭素の量を段階的に増加させながら一連の脱酸素操作を行い、そして得られた各々の脱酸素粉末または圧縮体の酸素含量を中性子放射化分析によって測定すればよい。

とは言え、反応式 (1) 中に示された炭素についての理論量から成る初期近似量を反応式 (1) から計算し、そしてかかる近似量を用いて実験を行うことが好ましい。そうすれば、本発明での脱酸素粉末または圧縮体を生成させるために必要な遊離炭素の量は、一定の窒化アルミニウムについて 1 回もしくは数回の脱酸素操作を行うことによって求められる。

本発明での脱酸素操作は、窒化アルミニウムと遊離炭素との混合物を脱酸素温度に加熱して遊離炭素を窒化アルミニウム中の含有酸素と反応させることによって本発明での脱酸素粉末または圧縮体を生成させることから成る。かかる脱酸素操作は、アルゴン、窒素およびそれらの混合物から成る群より選ばれた非酸化性雰囲気中において周知

圧力の下で実施されるのであって、とりわけ窒素中において実施されることが最も好ましい。一般的に言って脱酸素時間は、脱酸素温度、粒度および窒化アルミニウムと遊離炭素との混合物の均質性に応じて約1/4～約2時間の範囲内で変化する。すなわち、脱酸素温度が高くなり、粒度が小さくなり、また混合物が均質になるほど、脱酸素時間は短くなるのである。

実施の一態様に従えば、窒化アルミニウムと遊離炭素との混合物から成る粉末を約1350～約1750℃の範囲内の温度好ましくは約1600℃に加熱して遊離炭素と窒化アルミニウム中の含有酸素とを反応させることによって粉末の脱酸素が行われる。1350℃より低い温度は長い時間を必要とするために実用的でなく、また約1750℃より高い温度は粉末を凝結させてしまう。

別の実施の態様に従えば、窒化アルミニウムおよび遊離炭素から成る圧縮体を1350℃から圧縮体の気孔が開放状態に保たれる温度（一般に約1800℃）までの範囲内の温度好ましくは約1600℃に加

熱することによって本発明での脱酸素圧縮体を得られる。なお、焼結炉内において圧縮体を所要の時間だけ脱酸素温度に保持し、次いで温度を焼結温度まで上昇させることによって圧縮体の脱酸素を行うことが好ましい。圧縮体の脱酸素は焼結によって圧縮体の気孔が開鎖される前に完了しなければならない。さもないと、気体生成物の排発が妨げられるため、本発明の焼結体を得ることができない。

粒状混合物を圧縮体に成形するためには各種の方法を使用することができる。たとえば、押出し、射出成形、金型圧縮、等圧圧縮またはスリップ法によって所望形状の圧縮体を得ることができる。混合物の成形を助けるために使用される潤滑剤、結合剤または類似の添加剤は、圧縮体または本発明の焼結体に顕著な悪影響を及ぼしてはならない。かかる成形助剤は、比較的低い温度好ましくは200℃より低い温度に加熱した際に蒸発してほとんど残留物を生じないようなものであることが好ましい。なお、焼結時における高密度化を促進す

るため、圧縮体は窒化アルミニウムの理論密度の少なくとも約40%に等しい密度好ましくは50%より大きい密度を有することが必要である。

脱酸素圧縮体を焼結温度にまで加熱する際および焼結時にも追加の酸素損失が起こるが、その量は加熱速度、焼結温度および圧縮体の高密度化の速度に大きく依存する。たとえば、1600℃より高い温度下における圧縮体の開放気孔率が高いほどかつまた焼結温度への加熱速度が小さいほど、酸素損失の量は多くなる。本発明においては、本発明の焼結体を得るための焼結操作に際して脱酸素圧縮体の酸素含量をその重量の約0.35（重量）%より大きい値好ましくは約0.4（重量）%より大きい値に保持することが必要である。

脱酸素圧縮体は約1900～約2200℃の範囲内の温度好ましくは約2050℃で焼結される。約1900℃より低い温度では、理論密度の85%より大きい密度を有する本発明の焼結体は得られない。他方、約2200℃より高い温度では窒化アルミニウムが分解し易い。本発明の焼結体を得るために必要な焼結

温度は実験的に決定することができるが、それは窒化アルミニウムの表面積、圧縮体の密度および窒化アルミニウムの酸素含量に大きく依存する。詳しく述べれば、窒化アルミニウムの表面積が大きくなるほど、つまり粒度が小さくなるほど、所要の焼結温度は低くなる。また、圧縮体の密度が高くなるほど所要の焼結温度は低くなる。更にまた、酸素含量が大きくなるほど所要の焼結温度は低くなる。焼結時間は実験的に決定することができる。通例、約2050℃における焼結時間は約1時間である。

脱酸素圧縮体の焼結は、アルゴン、窒素およびそれらの混合物から成る群より選ばれた雰囲気中において周囲圧力の下で行われる。

なお、脱酸素済みか否かを問わず、圧縮体は焼結に先立って窒化アルミニウム粉末中に包埋することが好ましい。これは、約1950℃以上の温度における焼結に際して窒化アルミニウムの分解により減量が起こることを防止するためである。

本発明の多結晶質は、無圧焼結されたセラミッ

ク製品である。それは窒化アルミニウムから成り、そしてその重量を基準として約 0.35 (重量) % を越えかつ約 1.1 (重量) % に至るまでの範囲内の酸素を含有している。なお、酸素含量が大きいほど高い密度が達成可能であるから、本発明の焼結体はその重量を基準として約 0.4 (重量) % を越えかつ約 0.9 (重量) % に至るまでの範囲内の酸素を含有することが好ましく、また約 0.55 (重量) % を越えかつ約 0.8 (重量) % に至るまでの範囲内の酸素を含有すれば最も好ましい。本発明の焼結体はまた、検出可能な量ないし約 0.2 (重量) % 未満の炭素を何らかの形態で含有している。

本発明の焼結体は、相に関して純粋であるか、あるいは実質的な量の他相を含有しない。ここで言う「実質的な量の他相を含有しない」とは、本発明の焼結体中に存する他相の全量がその体積を基準として約 1 (容積) % 未満であることを意味する。

本発明の焼結体は窒化アルミニウムの理論密度

の 85% より大きい密度を有する。一般的に言えばそれは窒化アルミニウムの理論密度の 90% より大きい密度を有し、また好ましくは 95% より大きい密度を有する。

本発明に従えば、複雑な形状かつ (あるいは) 中空形状の多結晶質窒化アルミニウムセラミック製品を直接に製造することが可能となる。詳しく述べれば、本発明のセラミック製品は機械加工を施すことなしに不透透性のろつば、薄肉の管、長尺の棒、球体または中空品のごとき複雑な形状の製品として製造することができる。なお、本発明のセラミック製品の寸法は未焼結体の寸法と比べると焼結時に起こる収縮 (すなわち高密度化) の分だけ異なっている。

本発明のセラミック製品は様々な用途を有している。それは集積回路用の基板とりわけ計算機において使用すべきシリコン半導体チップ用の基板として特に有用である。本発明のセラミック製品はまた、温度感知器用の外装材および高温の液体ルミニウムと接触する部品としても有用である。

本発明のセラミック製品は単一の相のみから成っていて実質的な量の他相を含有しないから、ある種の物質に対しては化学反応性がより小さい。

本発明においては、特に記載のない限り、焼結体および未焼結体の密度は窒化アルミニウムの理論密度 ($3.2619 / \text{cm}^3$) に対する百分率として示される。

本発明を更に詳しく説明するため、以下に実施例を示す。これらの実施例中においては、特に記載のない限り、下記の操作手順が使用された。

酸素を除けば 99.8% の純度を有する標準的な市販の窒化アルミニウム粉末を使用した。かかる粉末はその重量を基準として 1.97 (重量) % の酸素含量および $5.25 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有していた。供給業者によって示された分析結果は下記の通りであった。

個別分析結果

N = 33%

C = 150ppm

分光分析結果

Cu = 0.0005 ~ 0.005%

Mn = 0.001%

Fe = 0.001 ~ 0.01%

Hg = 0.0005 ~ 0.005%

Si = 0.0005 ~ 0.005%

使用前には、窒化アルミニウム粉末をガラスフラスコ中に入れ、そして N_2 で満たされたグローブボックス内に貯蔵した。

使用した黒鉛は、 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積または 0.018 の平均粒度を有していた。この黒鉛を予め窒素中において 900°C で 1 時間にわたり加熱することによって水分のごとき揮発物質を除去した。

酸素含量は中性子放射化分析によって測定した。

焼結体の相組成は、光学顕微鏡分析および X 線回折分析によって検査した。

圧縮後の未焼結試料 (すなわち圧縮体) は、直径約 0.4 インチかつ長さ 0.2 ~ 0.3 インチの大きさであった。

圧縮体は炉内において約 120°C / 分の速度で加熱した。

焼結体の熱伝導率は、焼結体が切出した棒状の試験片を用いた定常熱流法によって測定した。この方法は元来1888年にエイ・バージェット(A. Bergert)が創案したものであって、ジェイ・チュール(J. Thewlis)編「エンサイクロペディック・ディクショナリ・オブ・フィジックス(Encyclopaedic Dictionary of Physics)」(パーガモン社、オックスフォード、1961年)に収載されたジー・エイ・スラック(G. A. Slack)の論文に記載されている。この方法に従えば、高真空室の内部に試験片が配置され、電気ヒータによって一端に熱が供給され、そして細線熱電対により温度が測定される。試験片は整合した温度勾配を有する保護円筒によって包囲される。絶対精度は±5%である。比較のため、同じ装置を用いて N_2O_5 単結晶の熱伝導率を測定したところ、約22℃で $0.44 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ であった。

実施例 1

10gの窒化アルミニウム粉末に0.115gの黒鉛を添加した。かかる混合物を窒化アルミニウム粉

は、ペレットと同じ組成を有する混合物、すなわち窒化アルミニウム粉末と1.09(重量)%の黒鉛との混合物中にペレットを包埋した。かかるボートにモリブデン製の蓋をかぶせた後、 N_2 で満たされたフラスコ内に入れてからモリブデンで内張りされた炉内に移し、次いで窒素雰囲気中において同圧力の下で1550℃に加熱した。1550℃に60分間保った後、1600℃に昇温してその温度に30分間保った。次いで、2060℃の焼結温度に昇温してその温度に70分間保った後、窒素雰囲気中において室温まで炉内冷却した。

こうして得られた焼結体は灰色であって、4.45%の減量を示した。これは、大部分の黒鉛が反応し、そして炭素含有気体生成物となって除去されたことを表わしている。かかる焼結体は窒化アルミニウムの理論密度の90.6%に等しい密度を有していた。それはまた、相に関して純粋でありかつその重量を基準として0.42(重量)%の炭素含量を有していた。室温(すなわち約22℃)におけるその抵抗率を測定したところ、100Vの電圧

碎媒体およびヘプタメチルシリコンと共にプラスチックジャー内に入れ、そして室温下で24時間にわたり振動ミル処理を施した。こうして得られた分散体をフラスコ内に注ぎ込み、そして約200 Torrの真空中において50~200℃で乾燥した。真空乾燥後、フラスコには N_2 を満たした。従って、試料は乾燥に際して酸素に露置されることはなかった。振動ミル処理に際し、窒化アルミニウム粉碎媒体の一部が摩滅し、その量は0.413gであることが判明した。その結果、得られた乾燥粉末混合物はその重量を基準として1.09(重量)%の黒鉛を含有していたことになる。

乾燥後の混合物を入れたフラスコを N_2 で満たされたグローブボックス内に配置した。ボックス内において混合物の一部を金型に装入した後、ボックスから取出し、そして室温および10kpsiの圧力下で金型圧縮した。 N_2 で満たされたグローブボックス内に金型を再び配置した後、得られた黒色のペレット(すなわち圧縮体)を取出し、そしてモリブデン製のボート内に挿入した。その際に

下で $4 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、また1000Vの電圧下で $8 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

この実施例は第1表中に示されている。

第1表中に示された実施例の全ては、表中および下記に記載された点を除けばほぼ同様にして実施された。

詳しく述べれば、実施例1A、1B、2~14および23においては、窒化アルミニウムと黒鉛とから成る振動ミル処理済みの分散体は実施例1の場合と同様にして乾燥した。しかるに、実施例15~22においては、振動ミル処理済みの分散体は空气中において加熱ランプ下で1時間にわたり乾燥した。このように空气中で乾燥したことにより、粒状混合物は余分の酸素を吸収した。

第1表中に示された黒鉛含量は、振動ミル処理および乾燥後の粒状混合物中に存在する量である。

実施例1A、1B、2~14および23においては、乾燥後の粒状混合物を室温および記載の圧力の下で金型圧縮した。実施例9および15~22においては、先ず最初に粒状混合物を室温および約5 kpsi

の圧力下で金型圧縮し、次いで得られたペレットを室温および第1表中に記載の圧力下で等圧圧縮した。

実施例1A、1B、2~14、21および23においては、脱酸素あるいは脱酸素および焼結に先立ち、圧縮体と同じ組成を有する窒化アルミニウム粉末と黒鉛との混合物中に圧縮体を包埋した。実施例15~20および22においては、窒化アルミニウム粉末またはその他のいかなる粉末中にも圧縮体を包埋しなかった。

第1表中の熱処理（すなわち脱酸素あるいは脱酸素および焼結）の全ては、実施例1Bを除き、窒素雰囲気中において周囲圧力の下で実施した。詳しく述べれば、実施例15における窒素の流量は約2立方フィート/時であり、また（実施例1Bを除いた）その他の実施例における窒素の流量は約0.1立方フィート/時であった。実施例1Bを別にすれば、熱処理後の試料はいずれも窒素雰囲気中においてほぼ室温まで炉内冷却した。実施例1Bにおいては、圧縮体の脱酸素および焼結をア

ルゴン中において周囲圧力の下で行った。アルゴンの流量は約0.1立方フィート/時であり、また熱処理後の試料はアルゴン中においてほぼ室温まで炉内冷却した。

実施例1A、1B、5、8、9、11、14および19~21における熱処理は、表中および本文中に記載された点を除けば実施例1の場合とほぼ同様であった。

実施例2および4は、表中に記載された点および圧縮体を約120℃/分の速度で焼結温度にまで加熱する間にその脱酸素を行った点を除けば実施例1とほぼ同様にして実施した。実施例22は、黒鉛が含有されない点および表中に記載された点を除けば実施例2とほぼ同様にして実施した。

実施例3、6、7、10、12、13および15~18は、圧縮体を焼結しなかった点並びに表中および本文中に記載された点を除けば実施例1とほぼ同様にして実施した。

実施例1、1A、1Bおよび2~21においては窒化アルミニウムと黒鉛とから成る圧縮体に脱酸

素を施した。しかるに実施例23においては、振動ミル処理および乾燥後に得られた黒色の粒状混合物を M_2O_3 製の管状炉内に配置した後、窒素中において周囲圧力の下で1550℃にまで加熱し、その温度に60分間保ち、次いで窒素中においてほぼ室温まで炉内冷却した。こうして脱酸素された窒化アルミニウム粉末は灰色であって、3.17（重量）%の減量を示した。これは、実質的な量の黒鉛が反応し、そして炭素含有気体生成物となって除去されたことを表わしている。かかる脱酸素粉末は0.53（重量）%の酸素含量を有していた。脱酸素粉末の一部を化学分析したところ、0.276（重量）%の酸素を含有することがわかった。実施例23においては、脱酸素粉末の一部を室温下で金型圧縮し、得られた圧縮体を2050℃で60分間にわたり焼結した。実施例23における圧縮体の高密度化は、残留する炭素が窒化アルミニウムの追加の脱酸素を引起こしたために酸素含量が小さくなり過ぎたことによって妨げられた。

第1表中に示された相対密度は、窒化アルミニ

ウムの理論密度（ $3.2619/\alpha$ ）に対する百分率である。

実施例1、2、4、5、8、11、14および20~22は焼結体の酸素含量および（または）炭素含量を示すのに対し、その他の実施例は脱酸素圧縮体の酸素含量および（または）炭素含量を示している。なお、酸素含量および炭素含量は脱酸素圧縮体または焼結体の重量に対する百分率として示されている。

第1表中に示された熱伝導率および抵抗率は焼結体に関する値である。なお、熱伝導率および抵抗率は室温（約22℃）で測定した。

第 1 表 (その1)

実施例 番号	試料 番号	分散体の 乾燥雰囲気	AZN+黒鉛に対す る黒鉛量(wt%)	圧縮体形成時の プレス圧力(kpsi)	熱 処 理 状 態	熱 処 理	
						温 度 - 時 間 (℃ - 分)	温 度 - 時 間 (℃ - 分)
1	63A	真 空	1.09	10	AZN粉末中に包埋	1550-60 1600-30	+ 2060-70
1A	63E	"	1.09	10	"	1600-60	+ 2150-60
1B	63F	"	1.09	10	"	1660-60	+ 2100-60
2	63B	"	1.09	10	"	1600-60	+ 2060-70
3	63C	"	1.09	10	"	1550-60 1600-30	
4	62A	"	1.42	10	"		2050-60
5	62E	"	1.42	10	"	1600-60	+ 2050-60
6	62C	"	1.42	10	"	1600-60	
7	62D	"	1.42	10	"	1600-60	
8	62E	"	1.42	10	"	1600-60	+ 2050-60
9	47B	"	1.72	55	"	1600-60 1750-30 1815-15	+ 2075-90
10	47C	"	1.72	5	"	1600-60	
11	60A	"	2.06	10	"	1600-60	+ 2050-60
12	60B	"	2.06	10	"	1600-60	
13	60D	"	2.06	10	"	1600-60	
14	60E	"	2.06	10	"	1600-60	+ 2050-60
15	44A	空 気	0.91	50	包 埋 せ ず	1500-60	
16	44B	"	0.91	50	"	1500-60	
17	44C	"	0.91	50	"	1400-60	
18	45A	"	1.41	50	"	1600-60	
19	45B	"	1.41	50	"	1600-60	+ 1975-60
20	45C	"	1.41	50	"	1600-60	+ 2050-90
21	45D	"	1.41	50	AZN粉末中に包埋	1600-60	+ 2050-90
22	40	"	0	50	包 埋 せ ず		1975-60
23	55B	真 空	1.90	10	AZN粉末中に包埋		2050-60

第 1 表 (その2)

実施例 番号	試料 番号	熱 処 理 済 み 試 料 の 性 質					22℃における 抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		
		炭素 (wt%)	炭素 (wt%)	減量 (%)	相対 密度 (%)	22℃における 熱伝導率 ($\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}$)	他 相	100V	1000V
1	63A	0.42		4.45	90.6	0.71	なし	4×10^{14}	8×10^{12}
1A	63E			~6	89.8				
1B	63F				91.9				
2	63B	0.60	0.034	4.38	92.1			5×10^{14}	6×10^{12}
3	63C		0.083	2.86	58.9				
4	62A		0.045	3.86	64.5				
5	62B		0.105	4.57	61.2				
6	62C		0.099	3.23	56.2				
7	62D	0.57							
8	62E	0.18							
9	47B				67				
10	47C		0.138	3.15	52				
11	60A		0.056	3.53	59.7		なし		
12	60B		0.505	3.41	54.0				
13	60D	0.49							
14	60E	0.17							
15	44A			2.84	63.8				
16	44B			2.78	64.0				
17	44C			2.16	62.1				
18	45A		0.089	4.72	65.8				
19	45B			2.54	85.6		なし		
20	45C	0.78		1.23	91.6	0.82	なし	4×10^{14}	5×10^{12}
21	45D	0.55		4.8	92.2	0.82	なし	3×10^{13}	8×10^{12}
22	40	1.88		2.90	95.2	0.41	なし		
23	55B			なし	76.2		$\text{AZ}_{10}\text{N}_9\text{O}_2$		

第1表中、実施例1、1A、1B、2および19～21は本発明の焼結体の製造を例示するものである。詳しく述べれば、他の研究結果に基づきながら実施例1、20および21の熱伝導率および炭素含量と実施例2の炭素含量とを比較すると、実施例1A、1Bおよび2の焼結体は約22℃で少なくとも約 $0.7W/cm \cdot K$ の熱伝導率を有するはずであることがわかる。

また、実施例19を実施例20および21と比較すれば、実施例19の焼結体は0.4(重量)%より大きくかつ0.9(重量)%より小さい炭素含量を有するはずであり、またそれは少なくとも約 $0.55W/cm \cdot K$ の熱伝導率を有するはずであることがわかる。更にまた、実施例19を実施例20および21と比較すれば、実施例19の焼結体は22℃において100Vの電圧下で 10^3 より大きい抵抗率を有するはずであることがわかる。

添付の図面中には、実施例21の焼結体を研磨したが腐食はしないで得られた断面が示されている。図中の大きな黒点は、研磨によって生じた抜け跡

である。

図面からわかる通り、本発明の焼結体は実質的に一様な顕微鏡組織を有し、かつ結晶粒は割合に等軸の形態および比較的一様な粒度を有することがわかる。図面からはまた、その顕微鏡組織が単一の相のみから成っていて、実質的な他の相を含有しないこともわかる。

実施例1、1A、1B、2および19～21の焼結体は様々な用途を有している。中でもそれらは電子回路用の基板として特に有用である。また、特に高密度の製品はある種の金属や合金(たとえばアルミニウム)用のるつぼとしても有用である。

第1表中の実施例3は圧縮体の脱炭素を例示するものであって、実施例1の脱炭素圧縮体中に存在する炭素の量を示している。

実施例4～8を比較すれば、実施例7および8の炭素含量によって示されるごとく、2050℃で加熱する際に多量の損失が生じると高密度化が妨げられることがわかる。

実施例9～14を比較すれば、炭素の量に対して

過大な量の炭素が圧縮体中に存在するとその高密度化が妨げられること、また実施例13および14の炭素含量によって示されるごとく1600℃を越える温度下では追加の脱炭素が起こることがわかる。

実施例4～8の分散体は乾燥に際して炭素に凝縮されなかったため、得られた乾燥粒状混合物の炭素含量は空気中において乾燥された実施例18～21の粒状混合物の炭素含量よりも著しく小さかった。

実施例15～17は、脱炭素温度の上昇に伴って減量が増加することを示している。

実施例18は、実施例19～21の脱炭素圧縮体中に存在する炭素の量を示している。

実施例22においては黒鉛を全く使用しなかったため、焼結体は小さな熱伝導率を有しかつその体積の約10(容積)%を占める他相を含有していた。

実施例23においては、残留炭素がもたらす追加の脱炭素のため、焼結時における圧縮体の高密度化が制限を受けた。

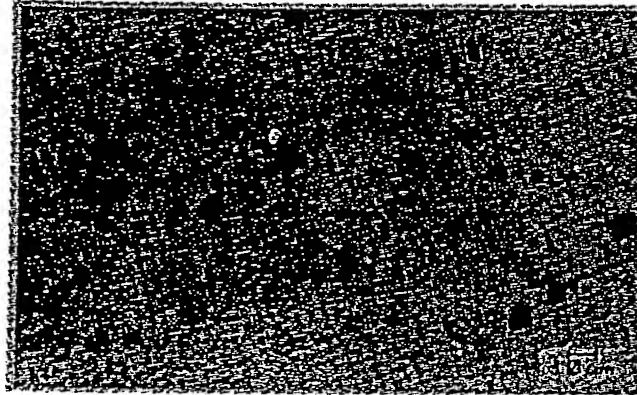
4. 図面の簡単な説明

図面は、窒化アルミニウムの理論密度の97.2%に等しい密度を有する本発明焼結体の研磨断面の顕微鏡写真(倍率750X)である。

特許出願人

ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
代理人 (7630) 生 沼 徳 二

図面の浄書(内容に変更なし)



手続補正書(方式)

昭和59年10月26日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第159399号

2. 発明の名称

熱伝導率の大きい窒化アルミニウムセラミック製品

3. 補正をする者

事件との関係

出願人

住 所 アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、

スケネクタディ、リバーロード、1番

名 称 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ

代表者 サムソン・ヘルフゴット

4. 代 理 人

住 所 107 東京都港区赤坂1丁目14番14号

第35興和ビル 4階

日本ゼネラル・エレクトリック株式会社・飯塚特許部内

電話(588)5200-5207

氏 名 (7630) 生 沼 徳 二



5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄および図面

59.10.26

7. 補正の内容

1) 明細書46頁 4行に記載の「顕微鏡写真」の前に「金属組織を示す」を加入する。

2) 図面の浄書 - 内容に変更なし。